N° 336

LE MANGANÈSE

AU POINT DE VUE

MINÉRALOGIQUE, CHIMIQUE, PHYSIOLOGIQUE

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le janvier 1884

PAR

Sully REINAUD

Né à Vauvert (Gard)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1883

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J. E. DIACON (I. P.), DIRECTEUR. . *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✠ ✠✠ (I.P. ✠) { *Histoire naturelle des médicaments.* *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. ✠). .... .. *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

E. PAUCHON, chargé de cours.. *Physique.*

B. CAUVY (I. P. ✠), professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. TH. MALOSSE ✠.
G. MASSOL.
N...

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MON FRÈRE

S. REINAUD.

A Monsieur MASSOL

Professeur-Agrégé

A TOUS MES MAITRES

MEIS ET AMICIS

S. REINAUD.

INTRODUCTION

Depuis une quarantaine d'années, le manganèse a pris dans la thérapeutique une place importante comme succédané ou plutôt comme adjuvant du fer dans la chloro-anémie. Cet emploi serait pleinement justifié si on avait établi d'une façon péremptoire la présence et la nécessité du manganèse dans le sang. Mais aujourd'hui comme au premier jour, des chimistes consciencieux et habiles doutent de l'existence de ce métal dans le sang, bien loin de le considérer comme un élément indispensable.

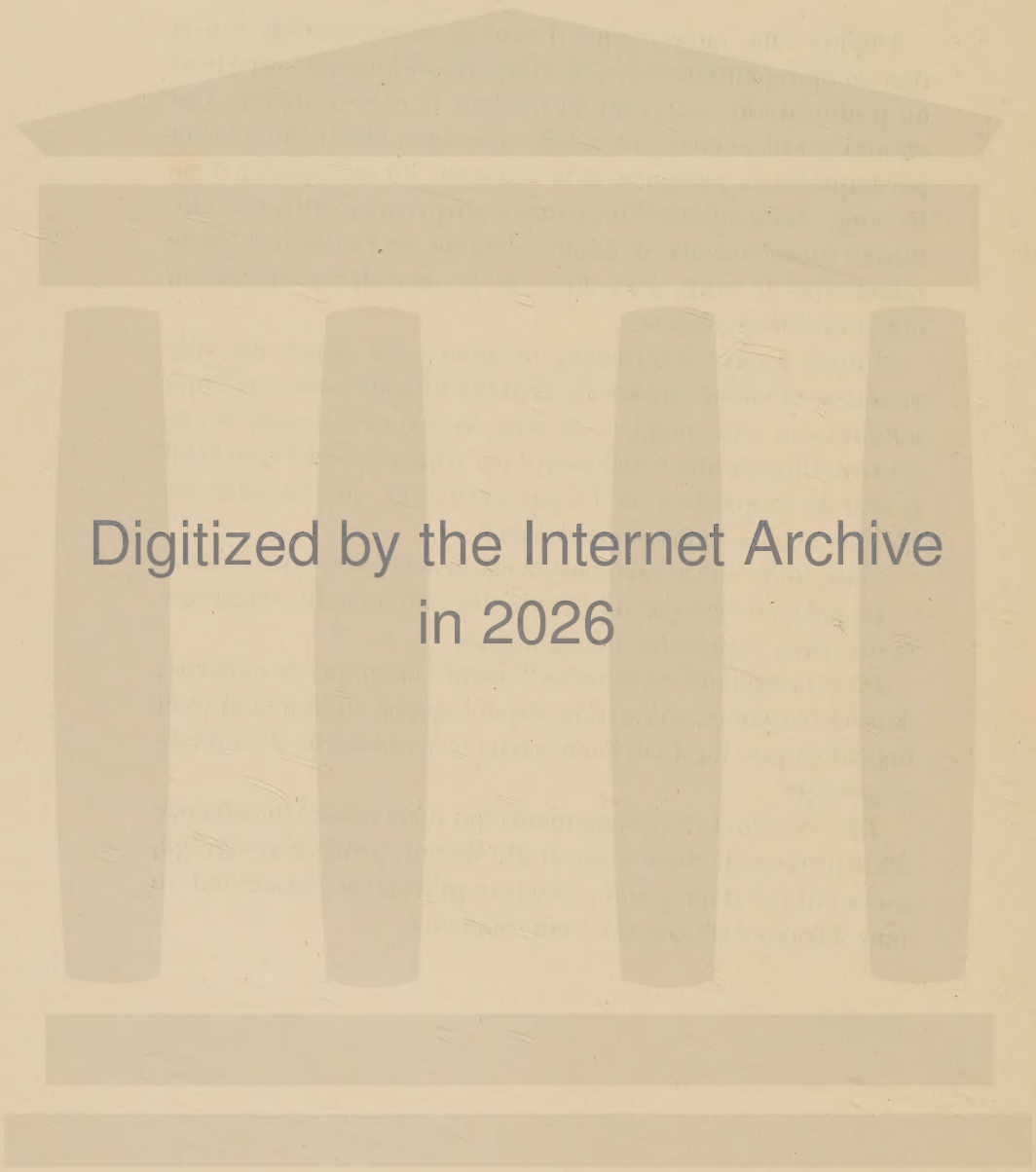
Il nous a paru intéressant de suivre pas à pas ces discussions en citant impartialement les opinions des meilleurs auteurs sur cette matière. Si nous avons eu le regret de ne pouvoir donner une conclusion bien tranchée, c'est que l'état actuel de la question ne l'a pas permis et que l'expérience n'a pas encore suffisamment parlé.

Cette étude sur le manganèse est divisée en quatre parties.

La première comprend l'étude des minerais de manganèse et des eaux minérales manganiques.

Dans la seconde est exposée l'histoire chimique de ce corps ; dans la troisième, son action physiologique, thérapeutique et toxicologique. La quatrième partie est consacrée à la pharmacologie.

Les excellents renseignements qui nous ont été fournis par M. le professeur Soubeiran et M. Massol, professeur-agrégé, nous ont été d'un grand secours ; qu'ils nous permettent de leur adresser ici tous nos remercîments.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534908_0044

LE MANGANÈSE

AU POINT DE VUE

MINÉRALOGIQUE, CHIMIQUE, PHYSIOLOGIQUE

CHAPITRE PREMIER.

MINÉRALOGIE.

Le manganèse se trouve à l'état natif dans les météorites. Ses minerais les plus importants sont les oxydes, les seuls que l'industrie exploite.

On connaît cependant aussi des phosphates, silicates et carbonates de manganèse naturels, mais ils sont sans emploi. Les oxydes de manganèse anhydres ou hydratés se trouvent en filons dans les terrains primitifs et dans les terrains de transition (Angleterre, Harz) : ils forment ordinairement des amas irréguliers intercalés à la séparation des terrains primitifs et des terrains secondaires (Saône-et-Loire); quelquefois aussi ils constituent des veines ou des amas irréguliers dans les terrains jurassiques.

Les principaux oxydes naturels sont :

Hausmannite (oxyde rouge $Mn^{3}O^{4}$).

Ce minerai est assez rare ; il cristallise en octaèdres aigus, à base carrée et est isomorphe avec l'oxyde magnétique de fer ; il est noir brunâtre ; sa poussière est rouge brun. Il se trouve surtout en Allemagne ; avec le borax il donne un verre violet.

Braunite (sesquioxyde anhydre $Mn^{2}O^{3}$).

Cet oxyde est souvent mélangé avec un peu de silicate manganeux. La forme dominante de ses cristaux est l'octaèdre presque régulier ; on le trouve dans les roches porphyriques, noir foncé ; la poussière a la même teinte. Infusible au chalumeau, il donne avec le borax un verre violacé dans la flamme oxydante, incolore dans la flamme réductrice.

Acerdèse (sesquioxyde hydraté $Mn^{2}O^{3}H^{2}O$).

L'acerdèse affecte généralement la forme de prismes cannelés à quatre ou huit faces, terminés à la base par un biseau ou par des pyramides surbaissées ; sa couleur est gris de fer ou d'acier, d'un aspect très brillant, sa poussière brune. L'acerdèse donne un verre violet avec le borax et produit une effervescence ; chauffée dans un tube fermé, elle abandonne 10 pour 100 d'eau.

On la trouve quelquefois sous forme mamelonnée, noirâtre, tachant les doigts et le papier ; elle est alors toujours impure et renferme de l'oxyde de fer et de l'argile.

Pyrolusite (bioxyde ou peroxyde Mn O^2).

C'est le plus abondant des minerais de manganèse; il est gris foncé ou noir, mais sa poussière est toujours noire. On le trouve tantôt en masses cristallines, composées d'aiguilles grossières et dirigées en tous sens, ou bien amorphes, noir bleuâtre à cassure unie et métalloïde. La pyrolusite est infusible au chalumeau; avec le borax elle donne un vif dégagement d'oxygène. A Romanèche (Saône-et-Loire), à Saint-Christophe (Cher), on exploite le minerai terreux. Le minerai le plus pur est celui qu'on exploite dans le Dévonshire.

Rhodonite.

C'est un silicate de manganèse presque toujours mélangé à du fer, du cuivre, du magnésium. On en trouve en Suède, dans le Piémont, en Algérie. Il est tantôt en cristaux roses bien définis, plus souvent en masses lamelleuses brunes, grises ou verdâtres.

Alabandine.

Ce sulfure est en masses irrégulières à structure cristalline, noir brunâtre. Il est rarement cristallisé en octaèdres ou en cubes.

Hauérite.

L'hauérite est un bisulfure de manganèse qui est tantôt en cristaux octaédriques, tantôt en masses globulaires formées d'une agrégation de cristaux. Ces cristaux se trouvent dans

l'argile et renferment souvent du gypse et du soufre. Ils possèdent l'éclat métallique et sont brun rougeâtre.

Mangano calcite.

Ce minerai est constitué par un mélange de carbonate de manganèse, de chaux et de magnésie; il est rouge-clair ou blanc rougeâtre.

La fowlérite et la jeffersonite sont des silicates de manganèse.

LE MANGANÈSE DANS LES EAUX MINÉRALES, DANS LES EAUX DES MERS ACTUELLES ET DANS LEURS DÉPOTS.

Certaines eaux minérales contiennent du manganèse en quantités assez minimes, mais cependant suffisantes pour être décelées par les réactions caractéristiques de ce métal. Sans nier ni affirmer que ce principe ajoute quelque chose à la valeur thérapeutique de ces eaux, il convient, dans cette étude générale du manganèse, de citer les noms des eaux minérales manganiques, ainsi que le procédé employé à rechercher, à isoler et à doser ce métal.

Recherche et dosage. — On évapore à siccité plusieurs litres d'eau, et on traite le résidu par l'acide chlorhydrique, de façon à précipiter la silice ; on étend la solution de sept ou huit fois son volume d'eau distillée, et on sursature par de l'ammoniaque caustique. On obtient ainsi un dépôt d'oxyde de manganèse, de fer et de quelques sels terreux. Ce dépôt lavé et dissous dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur présente une réaction très peu acide, et on traite par le succinate d'ammoniaque, qui donne un dépôt de succinate de fer. On filtre pour séparer ce dépôt, et on évapore à siccité, puis on calcine au rouge pour détruire le succinate d'ammoniaque. On dissout de nouveau le résidu dans l'acide chlorhydrique, on fait passer un courant de chlore et on ajoute de l'ammoniaque. Il se forme un dépôt d'oxyde de manganèse qu'on jette sur un filtre ; ce dépôt, fortement chauffé avec de l'acide nitrique, est transformé en oxyde rouge Mn^3O^4 qui donne le poids du manganèse.

Recherche du manganèse dans les dépôts. — On se sert aussi de l'acide chlorhydrique pour dissoudre les métaux, on filtre et on étend d'eau ; on sépare les oxydes de fer et de manganèse par l'ammoniaque et on lave.

On peut déceler la présence du manganèse en chauffant à fusion dans un creuset d'argent avec du nitrate de potasse ; on obtient ainsi une coloration verte due au manganate de potasse

Eaux manganésifères.

EAUX	SOURCES	MILLIGRAMMES (*Les nombres sont exprimés en milligrammes*)		
Eaux alcalines	Vichy (Grande-Grille)	Traces de bicarbonate de manganèse		(Bouquet)
	— (Puits Chomel)	—	—	—
	— (Hôpital)	—	—	—
	— (Célestins)	—	—	—
	Ems (Krenschen)	0,94	—	(Fresenius)
	— (Fursten-brunnen)	0,8	—	—
	— (Kessel-brunnen)	0,6	—	—
Eaux chlorurées	Kissigen (Rakoczy)	Traces de carbonate de manganèse		(Liebig)
	Niederbron	Silicate de manganèse ?		
	Balaruc	Traces d'oxyde de manganèse		(Béchamp)
Eaux sulfatées	Marienbad (Kreuz-brunnen)	5 Carbonate de manganèse		(Berzélius)
	Carlsbad (Sprudel)	0,8 Oxyde de manganèse		—
Eaux sulfureuses	Aix-la-Chapelle (Cornélius)	Traces de carbonate de manganèse.		(Liebig)
	— (Empereur)	—	—	—
	Enghien (Source-du-Roi)	50	—	(Leconte)
Eaux bromurées	Tœplitz	84	—	
Eaux ferrugineuses	Schwalbach (Stalzbrunn)	18,4 bicarbonate		(Frésénius)
	Lamalou (Capus)	Traces —		(Moitessier)
	Orezza (Sottance)	Traces carbonate		(Poggiale)
	Forges (Cardinale)	Traces crénate		(O. Henry)
Eaux de la Manche près du Hâvre.		Traces de manganèse		(Figuier et Miahle)
Eaux de la mer Morte		—	—	(Terreil)

Bergmann est le premier qui ait soupçonné l'existence du manganèse dans les eaux ferrugineuses. En 1813, Vauquelin et Thénard le découvrirent dans celles de Provins. Depuis la liste des eaux manganésifères s'est, comme on le voit, considérablement accrue. La France en possède un grand nombre, parmi lesquelles les plus riches de toutes, Luxeuil et Cransac (source haute).

Un savant minéralogiste, M. Dieulafait, a écrit une étude très intéressante sur les eaux des mers. Il a examiné l'eau de mer prise de degré en degré depuis New-York jusqu'à Marseille, ainsi que les eaux de la mer Rouge, et toujours il a constaté qu'il se formait sur les parois du verre qui contenait ces eaux un dépôt de fer et de manganèse. Ce savant en conclut à la présence, dans les eaux de mer, du fer et du manganèse dissous à la faveur de l'acide carbonique. Par conséquent, la surface des mers laisserait déposer une quantité de fer et de manganèse très minime, mais constante, et par suite considérable. Ces déductions ont été vérifiées par l'expérience. En effet, dans les sondages que l'on a pratiqués dans les profondeurs des mers, on a retiré des espèces de tubes qui étaient incrustés d'oxyde de manganèse et qui formaient même de véritables concrétions manganiques. Des boues provenant d'une profondeur moyenne de 700 mètres, retirées par un sondage du *Travailleur*, à quarante milles au sud de Marseille, contenaient du manganèse en assez grande quantité.

On a expliqué l'origine de ces concrétions manganiques par des volcans ou des sources qui déboucheraient au fond des mers. L'opinion de M. Dieulafait est opposée à cette manière de voir.

CHAPITRE II.

CHIMIE

Propriétés physiques. — Le manganèse est un métal dur, cassant, d'une couleur blanc-grisâtre ; il raye l'acier et le verre ; sa densité est de 8 environ. Il présente des caractères variables, suivant le mode qu'on a employé pour son extraction.

Propriétés chimiques. — Il ne s'altère pas à l'air lorsqu'il est absolument pur ; néanmoins on le conserve sous une couche de pétrole. Il décompose l'eau à la température ordinaire ; à 100 degrés, la décomposition est très rapide. Quand on le touche avec les doigts humides, il exhale une odeur désagréable. Les acides étendus le dissolvent avec dégagement d'hydrogène.

Préparation. — On obtient le manganèse en réduisant un de ses oxydes dans un creuset brasqué. Pour cela, on mêle avec de l'huile l'oxyde de manganèse qui provient de la calcination du carbonate ; on chauffe dans un creuset couvert, de façon à décomposer l'huile qui laisse un résidu de charbon très divisé et intimement mélangé avec l'oxyde. On triture de nouveau avec de l'huile, de manière à former une pâte qu'on divise en boulettes. On met ces boulettes dans un creuset brasqué avec du charbon en poudre, et on chauffe deux heures au feu de forge. Le creuset refroidi, on trouve des globules de manganèse qu'on purifie par fusion dans un

creuset de porcelaine, avec un peu de carbonate de manganèse.

Procédé Deville. — On prépare d'abord artificiellement du protoxyde de manganèse et on le réduit par la chaleur à l'état d'oxyde rouge. On mélange cet oxyde avec du charbon de sucre en quantité un peu moindre qu'il n'est nécessaire pour la réduction du métal et on calcine fortement. On obtient ainsi le manganèse réuni en un seul culot et entouré d'une matière rouge violacée cristalline. Dans cet état, il est très cassant quoique très dur.

Procédé Brunner. — Brunner traite le fluorure de manganèse par le sodium. Le manganèse obtenu par ce procédé contient toujours un peu de silicium, aussi ses propriétés sont-elles un peu différentes du métal réduit par le charbon. Il est plus clair, plus fusible, moins altérable par les agents chimiques.

On obtient du manganèse à l'état de pureté absolue, en soumettant le chlorure de manganèse anhydre à l'action de la vapeur de sodium.

Bunsen a proposé encore un autre mode de préparation, qui consiste à décomposer par la pile une solution concentrée de chlorure manganeux.

Atomicité du manganèse.

Le manganèse aurait pour poids atomique 55, d'après Berzélius et Dumas, 54 d'après Schneider, poids peu différent de ceux du fer, du chrome, du nickel, du cobalt, que leurs propriétés rapprochent beaucoup du manganèse. Diatomique dans les sels manganeux $MnCl^2$, la molécule est double

dans Mn^2O^3 comme pour le fer, et alors hexatomique. Dans $MnCl^4$, elle est tétratomique.

Dans l'acide manganique MnO^4H^2, le manganèse a la même affinité que le soufre dans l'acide sulfurique SO^4H^2, et on a prouvé l'isomorphisme des manganates et des sulfates. Quant à l'acide permanganique $Mn\,O^4\,H$, son isomorphisme avec l'acide perchlorique ClO^4H a été aussi démontré.

Alliages de manganèse.

Il y a plusieurs alliages de manganèse. L'alliage avec le fer est le plus important. Le fer manganifère est plus blanc, plus dur, aussi l'emploie-t-on de préférence dans la fabrication de l'acier.

Chlorure de manganèse (chlorure manganeux) $MnCl^2$.

On obtient le chlorure de manganèse en quantité considérable dans les usines où on prépare les chlorures décolorants ou le chlorate de potasse. Quand il a été obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, il a besoin d'être purifié, car il contient de l'acide chlorhydrique libre, des chlorures de calcium, de baryum, de fer, quelquefois du cuivre et du plomb. On le fait cristalliser à plusieurs reprises pour le débarrasser des métaux étrangers; on sépare le cuivre et le plomb par l'hydrogène sulfuré, et on précipite le fer avec du carbonate de manganèse.

Le chlorure de manganèse est en cristaux roses, solubles dans l'eau et l'alcool. Il ne donne pas de précipité avec le chlorure de baryum. Le sulfure ammonique le précipite en

rose; sa solution dans l'eau s'altère peu à peu, surtout sous l'influence de la lumière et donne un précipité. L'alcool qui contient des traces de chlorure manganeux brûle avec une flamme rouge.

On l'emploie dans la teinture pour obtenir les couleurs brunes dites solitaires.

Chlorure manganique Mn^2Cl^6.

Quand on dissout à froid de l'hydrate manganique dans de l'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur d'un brun foncé qui contient du chlorure manganique. Mais ce sel est peu stable et la moindre élévation de température le transforme en chlorure manganeux.

Tétrachlorure de manganèse $MnCl^4$.

Ce corps, très-instable, a été obtenu par Nicklès en combinaison avec l'éther.

Perchlorure de manganèse $MnCl^7$.

Dumas l'a préparé en traitant par l'acide sulfurique concentré, un mélange de chlorure de sodium et de manganate de potasse. L'eau le décompose en acide chlorhydrique et acide permanganique.

Bromure de manganèse.

Ce sel est en petits cristaux incolores et déliquescents. Il acquiert une couleur rouge par la fusion à l'abri du contact de l'air.

Iodure de manganèse.

On l'obtient en traitant une solution de sulfate de manganèse par de l'iodure de calcium ou de l'iodure de plomb. Les cristaux sont déliquescents.

Fluorure de manganèse.

Quand on dissout du carbonate de manganèse dans de l'acide fluorhydrique, il se dépose de petits cristaux couleur améthyste. Le fluor et le manganèse forment encore divers composés sans utilité, le fluorure manganique, le fluosilicate manganeux, le tétrafluorure, l'oxyfluorure, etc.

Cyanure de manganèse.

On l'obtient en traitant un sel manganeux par du cyanure de potassium sous forme de précipité gris jaunâtre.

Combinaison du manganèse avec l'oxygène.

Les combinaisons du manganèse avec l'oxygène sont nombreuses. Elles sont représentées par les formules suivantes :

Oxyde manganeux	MnO
Oxyde rouge	Mn^3O^4
Oxyde manganique	Mn^2O^3
Bioxyde ou peroxyde	MnO^2
Anhydride manganique	MnO^3
Anhydride permanganique	Mn^2O^7

Oxyde manganeux.

C'est un sel gris verdâtre quand il a été préparé par la calcination du carbonate de manganèse. Il est indécomposable par la chaleur; son affinité pour l'oxygène varie avec sa cohésion. On n'a pas de dégagement de chlore quand on dissout cet oxyde dans l'acide chlorhydrique.

Pour l'obtenir cristallisé, Deville réduit un oxyde quelconque de manganèse par l'hydrogène et fait passer dans l'appareil chauffé au rouge un peu d'hydrogène et d'acide chlorhydrique gazeux. Deville a obtenu ainsi des cristaux octaédriques possédant la couleur de l'émeraude et sa transparence.

On prépare habituellement cet oxyde en calcinant le carbonate ou l'oxalate de manganèse dans un courant d'oxygène. L'hydrate est préparé en décomposant un sel de manganèse par un alcali (MnO^2H^2).

Il est floconneux, blanc, très oxydable et se transforme rapidement en hydrate manganique.

Oxyde rouge.

C'est l'hausmanite qu'on trouve dans la nature. On le prépare artificiellement en chauffant l'oxyde manganeux au contact de l'air ou en calcinant les oxydes plus oxygénés. La chaleur ne le décompose pas; aussi sert-il à doser le manganèse dans les analyses chimiques.

Daubrée l'obtient cristallisé en faisant agir la vapeur d'eau sur le chlorure chauffé au rouge

Oxyde manganique.

Cet oxyde se trouve dans la nature ; anhydre il est désigné sous le nom de braunite, hydraté sous celui de manganite; il est brun noirâtre. La manganite ressemble beaucoup au bioxyde de manganèse. L'hydrate se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en donnant du sulfate vert de manganèse.

On le prépare en faisant absorber l'oxygène de l'air à l'hydrate manganeux ou en calcinant l'azotate manganeux.

Peroxyde de manganèse.

Il est abondamment répandu dans la nature et d'un emploi très fréquent dans la préparation du chlore et de l'oxygène. L'acide chlorhydrique le décompose en effet, en donnant naissance à du chlore et à du chlorure manganeux

$$MnO^2 + 4\ HCl = MnCl^2 + 2H^2O + Cl^2$$

L'industrie a résolu le problème de la régénération du peroxyde de manganèse et emploie aujourd'hui le même peroxyde constamment reproduit.

Plusieurs procédés sont mis en pratique pour cette opération.

Méthode Dunlop et Balmain.— Le liquide que l'on recueille comme résidu est toujours acide; on commence par le neutraliser par du carbonate d'ammoniaque impur; on laisse déposer et on décante pour séparer le peroxyde de fer qui s'est précipité. On précipite de nouveau par le carbonate d'ammoniaque jusqu'à alcalinité; il se forme du chlorure ammonique et du carbonate de manganèse. Ce carbonate, séché et calciné, se transforme en peroxyde de manganèse.

Méthode Gatty et Macqueen. — On fait arriver peu à peu la liqueur manganique dans un lait de chaux bouillant, traversé par un courant d'air, de manière à suroxyder l'hydrate manganeux à mesure qu'il se forme. Si on emploie de l'air surchauffé à 300°, la réaction se fait beaucoup plus rapidement. On lave le dépôt et on le dessèche. S'il manque trop de cohésion, on l'humecte avec une solution concentrée de chlorure de manganèse et on sèche fortement de manière à fritter le chlorure.

Gatty a proposé aussi d'évaporer la liqueur manganique à consistance sirupeuse et d'y ajouter de l'azotate de soude. En calcinant modérément, il se dégage des vapeurs nitreuses et il reste un mélange de bioxyde de manganèse et de sel marin.

Le peroxyde de manganèse n'est pas d'un prix bien élevé; on a cependant essayé de le falsifier quelquefois avec du sable, de la suie, du charbon. Le sable ajouté est facile à reconnaître; quand on traite le peroxyde par l'acide chlorhydrique, on obtient un résidu blanchâtre qui craque sous la dent.

L'odorat avertit suffisamment de la présence de la suie. Pour mieux s'en assurer, on peut chauffer dans une petite capsule en porcelaine le peroxyde suspect. On voit les matières organiques entrer en combustion plus ou moins vive.

La présence de ces substances dans le peroxyde de manganèse constitue un grand danger. En effet, dans la préparation de l'oxygène, on mélange le peroxyde avec du chlorate de potasse qui détone violemment sous l'influence de ces corps étrangers. On cite même un cas de mort dans une circonstance de ce genre. M. Crouther, photographe à Manchester, fut tué avec son fils, en 1865, en préparant de l'oxy-

gène avec du peroxyde de manganèse mêlé à de la suie qui détona violemment avec le chlorate de potasse.

Pour l'essai des bioxydes voir plus loin.

Le peroxyde de manganèse est employé en outre dans les verreries pour peroxyder le fer et décolorer les verres qui contiennent du protoxyde de fer.

Les hydrates MnO^2H^2O $2MnO^2H^2O$ $3MnO^2H^2O$ $4MnO^2H^2O$ $5MnO^2H^2O$ offrent peu d'intérêt, ce dernier $5MnO^2H^2O$ que l'on peut écrire $Mn^5O^{11}H^2$ peut donner naissance à des sels; ce sont les manganites de potasse, de chaux, de manganèse.

Anhydride manganique.

On ne l'a pas isolé encore, pas plus que l'acide manganique libre MnO^4H^2, mais on connaît les sels qu'il forme, les manganates.

Les manganates sont verts, fusent sur des charbons ardents. En solution avec un alcali, ils sont stables, autrement ils deviennent rouges, l'eau les dédoublant en hydrate de peroxyde et permanganate

$$3MnO^4K^2 + 2H^2O = 2MnO^4K + MnO^2 + 4KOH$$

Les acides les plus faibles les transforment en permanganates et inversement les alcalis transforment les permanganates en manganates. Il faut toujours avoir soin de les filtrer sur l'amiante, car les matières organiques les décomposent rapidement. Les manganates sont isomorphes avec les sulfates et les séléniates.

Manganate de potasse (Caméléon minéral).

Ce sel s'obtient en calcinant un mélange de poids égaux de peroxyde de manganèse et de potasse. En abandonnant la liqueur à une évaporation lente, on recueille des cristaux verts, qu'on dessèche sur une plaque de porcelaine. Le manganate de potasse est très instable. Il communique à l'eau une teinte verte, mais la liqueur passe bientôt au violet, puis au rouge, si on ajoute une nouvelle quantité d'eau qui détermine la transformation du manganate en permanganate.

Manganate de soude MnO^4Na^2.

On l'a obtenu aussi cristallisé: ses propriétés sont identiques avec celles du manganate de potasse.

Les manganates les plus employés sont ensuite ceux de plomb, de baryum, de strontium. Delaurier a proposé l'emploi du manganate de chaux pour la production de l'oxygène et des composés oxygénés. Il prépare ce manganate en chauffant ensemble un oxyde quelconque de manganèse réduit en poudre et de la craie. Il est important que ces deux corps soient intimement mélangés et chauffés au rouge, sous l'influence du contact de l'air, en renouvelant les surfaces pour que l'absorption de l'air soit plus conplète. Ce procédé est très économique.

Anhydride permanganique Mn^2O^7.

C'est un liquide noir verdâtre, peu stable, hygrométrique, doué d'un pouvoir oxydant très énergique. Il enflamme instantanément l'alcool et détone violemment avec les corps gras.

Acide permanganique.

Cet acide se forme chaque fois qu'on ajoute un acide à un manganate. On le prépare dans les laboratoires, en décomposant le manganate de baryte par l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique. La solution d'un beau rouge cramoisi par réflexion, violette par transparence, est douée d'un pouvoir colorant considérable: elle se décompose lentement à la lumière.

Permanganate de potasse.

Le permanganate de potasse prend naissance chaque fois qu'on soumet le manganate de potasse à l'action d'un corps oxydant tel que le nitre, le chlorate de potasse. Voici le procédé de Wœhler et Grégory, pour l'obtenir à l'état de pureté: 4 parties de peroxyde de manganèse et 3 $^1/_2$ parties de chlorate de potasse sont mêlées intimement et additionnées de 5 parties de potasse caustique dissoute dans un peu d'eau. On fait sécher, on pulvérise de nouveau la masse et on la maintient au rouge sombre pendant une heure dans un creuset de terre. On laisse refroidir et on traite à plusieurs reprises par une grande quantité d'eau, puis on filtre sur du verre pilé. Il se dépose au bout d'un certain temps de beaux cristaux de permanganate de potasse. La concentration doit être faite à une basse température pour éviter la décomposition de ce sel par la chaleur.

Ces cristaux constituent de longues aiguilles prismatiques presque noires, d'un bleu d'acier à la surface, donnant une poudre rouge cramoisi soluble dans l'eau. La solution aqueuse est d'un violet pourpre, elle devient verte par l'action des

alcalis; l'acide sulfureux et les corps réducteurs (sulfites, hyposulfites et hypophosphites) décolorent cette solution en donnant un dépôt brun. Une solution de permanganate de potasse doit se décolorer complètement, quand on la traite par du sulfate ferreux pur, acidulé par l'acide sulfurique. Le nitrate de baryte ne doit pas donner de précipité, ce qui indique l'absence de sulfate, ainsi que le nitrate d'argent (absence de chlorure).

Le sucre décompose à froid le permanganate de potasse; il le transforme en manganate et la liqueur devient verte, puis par un contact prolongé, la dissolution passe au brun jaunâtre, et contient alors de l'oxyde manganique à l'état naissant, qui se dissout dans la liqueur à cause de la potasse qui est devenue libre; mais cet oxyde se précipite au bout de quelques instants en flocons bruns.

Quant on fait agir l'acide sulfurique concentré sur le permanganate de potasse sec, on obtient des vapeurs violettes absolument semblables à celles que donne l'iode, et avec lesquelles on les a confondues souvent. Il se forme dans ce cas un composé nouveau non déterminé.

Usages.— La solution de permanganate de potasse est un réactif très important. Elle peut servir à reconnaître des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce, ou pour constater la présence des composés nitreux dans l'acide azotique, car ces corps décolorent promptement la solution de permanganate.

Elle peut servir aussi à doser le fer, d'après le procédé indiqué par M. Margueritte et pour distinguer les sels ferreux des sels ferriques, ces derniers ne décolorant pas le permanganate.

Quelquefois, dans la préparation du permanganate de potasse, les liqueurs alcalines laissent déposer des cristaux dis-

tincts de ceux du manganate et du permanganate. Ils résultent de la combinaison de ces deux sels

$$MnO^4K + MnO^4K^2 = (MnO^4)^2K^3$$

Ce sel double se dépose des eaux mères sous forme de petits prismes hexagonaux.

Tous les autres permanganates d'ammonium, d'argent, de baryum, de calcium, de plomb, de zinc, de strontium, de sodium, peuvent être préparés en décomposant le permanganate d'argent par des chlorures métalliques. Ils sont généralement colorés en rouge et offrent une grande analogie avec le permanganate de potasse.

Sulfure de manganèse

Il est cristallisé dans la nature et constitue l'alabandine. On le prépare en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde, le sulfate ou le carbonate de manganèse, avec l'action de la chaleur. On peut encore calciner le sulfate avec du charbon ou décomposer un sel manganeux par un sulfure alcalin. Préparé par calcination, il est gris d'acier; par précipitation, il est couleur de chair, mais se colore bientôt en brun au contact de l'air.

On connaît aussi un oxysulfure de manganèse Mn^2OS obtenu par la calcination du sulfate dans un courant d'hydrogène.

Le persulfure MnS^2 existe dans la nature, c'est l'hauérite.

Citons encore un séléniure, un arséniure, un carbure, un siliciure de manganèse.

Sels de manganèse.

Le manganèse forme deux séries de sels, des sels manganeux bien définis, stables, solubles, sur lesquels la chaleur est sans action, et des sels manganiques qui offrent beaucoup moins de stabilité. On ne peut guère les séparer dans ce court exposé, mais leurs caractères généraux seront donnés séparément à la fin du chapitre, avec les différences qui leur sont particulières.

Les *chlorate*, *perchlorate*, *bromate*, *iodate de manganèse* n'offrent rien d'intéressant pour le pharmacien. Le *carbonate manganeux* a besoin d'être obtenu à l'état de pureté, à cause des applications qu'on en a faites dans la thérapeutique ; on l'obtient en précipitant un sel manganeux par un carbonate alcalin ; il se présente alors sous la forme d'une poudre ténue, blanche, inaltérable à l'air.

Le *sulfate manganeux* préparé par l'action de l'acide sulfurique sur les oxydes de manganèse est cristallisé. Il forme avec les sulfates alcalins des sulfates doubles, sulfate de manganèse et d'ammonium, sulfate de manganèse et de potasse, sulfate de manganèse et de soude $(SO^4)^2MnK^2\ 6H^2O$, sulfate de manganèse et d'alumine.

Le *sulfate manganique* est vert foncé ; il ne cristallise pas. Il forme aussi des sels doubles, des aluns de manganèse

$$(SO^4)^4Mn^2K^2\ 24\ H^2O$$

L'*azotate* et *l'azotite de manganèse* sont peu importants.

Citons aussi pour mémoire, le *séléniate manganeux*, le *tellurate*, le *tellurite*, le *chromate*, l'*antimoniate*, l'*arséniate*, *l'arsénite*, le *sulfoarséniate*, etc.

L'acide phosphorique forme un grand nombre de composés avec le manganèse.

Le *phosphate trimanganeux* $(PO^4)^2\ Mn^3$ qui est amorphe et insoluble dans l'eau.

Le *phosphate dimanganeux* PO^4MnH en cristaux tirant sur le rose, peu solubles dans l'eau.

Le *phosphate monomanganeux* $(PO^4)^2MnH^4$ constitué par de petits cristaux prismatiques solubles dans l'eau.

Le *phosphate manganique*, qui donne avec l'eau une solution violette que décolorent les agents réducteurs.

Les *phosphites* et *hypophosphites*, le *borate*, n'offrent aucun intérêt.

Caractères des sels manganeux.

Les sels manganeux solubles sont légèrement rosés. Ils donnent avec les réactifs les caractères suivants :

La potasse produit un précipité blanc d'hydrate manganeux, insoluble dans un excès, partiellement soluble dans le chlorure ammonique. A l'air, ce précipité devient brun, puis noir par suite de sa transformation en hydrate manganique.

L'ammoniaque donne un précipité blanc, mais une partie seulement se précipite, l'autre reste combinée avec le sel ammoniacal qui se forme. Dans une dissolution très acide, il ne se fait pas de précipité, la liqueur brunit.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc, légèrement rosé.

Phosphates alcalins. — Précipité blanc.

Acide oxalique. — Précipité blanc cristallin si les liqueurs sont concentrées.

Hydrogène sulfuré. — Rien en solution acide.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité de sulfure couleur de chair, brunissant à l'air, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans les acides.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité blanc rosé, soluble dans les acides.

Ferricyanure de potassium. — Précipité brun, insoluble dans les acides.

Tannin. — Pas de précipité.

Chauffés au chalumeau avec du borax, les sels manganeux

donnent une perle violette dans la flamme extérieure, et incolore dans la flamme intérieure.

Quand on les calcine avec du nitre et de la potasse, ils donnent dn manganate de potasse qui colore l'eau en vert, forme une liqueur rose avec les acides étendus et se décolore rapidement par le contact de l'acide sulfureux ou des matières organiques. C'est là le caractère le plus important du manganèse pour le distinguer des autres métaux.

On peut déceler de très petites traces de manganèse en chauffant la solution à analyser avec un mélange d'acide plombique et d'acide azotique étendu.

Il se forme dans ce cas de l'acide permanganique que l'on reconnaît à la teinte rouge qu'il donne à la liqueur. On a trouvé par ce procédé du manganèse dans la chaux ordinaire et même dans certains marbres blancs.

CARACTÈRES DES SELS MANGANIQUES.

Ils sont peu connus et sans usages et se transforment avec la plus grande facilité en sels manganeux en perdant de l'oxygène.

Alcalis, bicarbonates alcalins. Précipité d'hydrate manganique.

Hydrogène sulfuré. Précipité laiteux formé par un dépôt de soufre et réduction à l'état de sel manganeux.

Sulfhydrate d'ammoniaque. Précipité couleur de chair.

Ferrocyanure de potassium. Précipité gris verdâtre.

Ferricyanure de potassium. Précipité brun.

Phosphate de soude. Précipité dans les solutions neutres.

Au chalumeau, les sels manganiques donnent les mêmes caractères que les sels manganeux.

VALEUR COMMERCIALE DES OXYDES DE MANGANÈSE

Les peroxydes de manganèse que l'on trouve dans le commerce varient beauconp dans leur composition, aussi est-il nécessaire de faire, avant de s'en servir, un essai préliminaire aussi rapide que possible.

Procédé de l'Ecole pratique. — Il s'agit de déterminer la quantité de chlore qu'un oxyde de manganèse peut donner, quand on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique, les manganèses n'ayant de valeur que par le chlore qu'ils peuvent produire quand on les traite par cet acide. Gay-Lussac a établi qu'un poids de 3 gr. 98 de peroxyde de manganèse pur, donne exactement un litre de chlore à 0° et sous la pression de 0.76 quand il est dissous dans l'acide chlorhydrique.

Pour faire l'essai d'un manganèse, on pèse donc 3,98 de l'échantillon que l'on met dans un ballon muni d'un long tube qui vient se rendre dans un matras contenant une solution de potasse. On verse sur le manganèse 25 gr. d'acide chlorhydrique pur et on chauffe. Le chlore est absorbé par la potasse. L'opération terminée, on détermine avec la solution titrée d'acide arsénieux, la quantité de chlore contenu dans la liqueur alcaline portée à un litre. Si cette solution contient 80 centilitres de chlore, c'est que le manganèse essayé contient 80 pour 100 de peroxyde et 20 pour 100 de métaux étrangers. Ceux du commerce marquent en général 65 à 70.

Second procédé.— Ce procédé consiste à traiter par l'acide

chlorhydrique, un peroxyde de manganèse en présence d'une quantité connue de chlorure ferreux. Le chlore dégagé transformant le chlorure ferreux en perchlorure, il sera facile de calculer la quantité de chlore produite par le chlorure ferrique que l'on trouvera, et on en déduira le titre du manganèse.

On met dans un ballon un poids déterminé, 3 gr. 73 de fil de clavecin avec de l'acide chlorhydrique pur et concentré. Ce ballou est muni d'un tube effilé à entonnoir ; on le chauffe légèrement pour dissoudre le fer. Quand la dissolution est complète, on introduit 2 gr. 90 du manganèse à essayer, on bouche le ballon et on fait bouillir. Le chlore se dégage et se porte tout entier sur le protochlorure de fer. Si le manganèse est parfaitement pur, tout le chlorure ferreux doit être transformé en chlorure ferrique. Mais il est toujours plus ou moins mélangé à d'autres corps ; il faut donc achever la chloruration. On se sert pour cela d'une solution titrée de chlorate de potasse que l'on verse goutte à goutte. L'opération est terminée, quand le chlore libre réagit sur un papier coloré avec du sulfate d'indigo, papier que l'on place entre le bouchon et le col du ballon.

Il ne reste plus qu'à calculer la quantité de chlore qu'on a été obligé d'ajouter pour avoir le titre du manganèse

Procédé Frésénius et Will.— Cette méthode est basée sur la décomposition de l'acide oxalique par le peroxyde de manganèse en présence de l'acide sulfurique

$$MnO^2 + SO^4H^2 + C^2H^2O^4 = MnSO^4 + 2H^2O + 2CO^2$$

On reçoit l'acide carbonique qui se produit dans de l'eau de baryte et du poids du carbonate de baryte, on déduit facilement le titre du manganèse.

La détermination, dans ce cas, n'est qu'approchée, car le

peroxyde de manganèse contient presque toujours des carbouates terreux qui cèdent aussi leur acide carbonique. On doit donc avoir soin de se débarrasser tout d'abord de ces carbonates. On arrive facilement à ce résultat, en réduisant le manganèse à essayer en poudre fine, que l'on fait digérer quelque temps dans de l'acide azotique étendu et chimiquement pur, qui est sans action sur le peroxyde et décompose les carbonates.

Procédé Astley Price. — Principe. Le chlore transforme l'acide arsénieux en acide arsénique ; une solution de permanganate de potasse produit la même transformation.

Pour titrer un manganèse, on en met un poids connu dans un petit matras, avec un volume déterminé d'une solution chlorhydrique normale d'acide arsénieux, et on adapte au matras un tube à boules contenant une solution de potasse caustique destinée à absorber le chlorure d'arsenic qui peut se dégager, On chauffe jusqu'à dissolution complète, et, après refroidissement, on détermine avec une solution titrée de permanganate de potasse, la quantité d'acide arsénieux non oxydée. Il n'y a donc qu'à déduire cette quantité du nombre de grammes employés pour avoir la valeur de l'échantillon.

DOSAGE DU MANGANÈSE

Le dosage du manganèse en poids peut être effectué de différentes manières. On le pèse le plus souvent à l'état d'oxyde rouge, de sulfure, de sulfate ou de pyrophosphate.

Dosage à l'état d'oxyde rouge Mn^3O^4.

Pour le doser à cet état, on le précipite à l'état de carbo-

nate, d'hydrate, de sulfure ou de peroxyde, que l'on transforme par diverses opérations en oxyde rouge.

On obtient le carbonate manganeux en précipitant le sel de manganèse par du carbonate de soude. Ce précipité, calciné à l'air dans un creuset de platine découvert, à une haute température, laisse un résidu rouge brun d'oxyde Mn^3O^4 qui correspond à 72,052 pour 100 de manganèse.

L'hydrate manganeux qui se produit quand on traite un sel manganeux par la potasse, est facilement transformé par la calcinatiou en oxyde rouge.

On précipite par le sulfure ammonique, quand on a intérêt à séparer d'autres métaux ou des matières organiques. On réduit ensuite ce sulfate à l'état d'oxyde en le traitant par l'acide chlorhydrique, puis par le carbonate de soude, etc.

Dosage à l'état de sulfure. — On peut aussi se servir du précipité de sulfure pour peser directement le manganèse. Il suffit de le calciner avec un excès de soufre dans un courant d'hydrogène jusqu'à ce que le produit soit noir

$$Mn = MnS \times 0{,}6325$$

Les procédés de dosage à l'état de sulfate et de pyrophosphate sont peu employés.

Ant. Guyard indique encore un procédé pour doser le manganèse avec le permanganate de potasse. Ce sel donne en effet avec les sels de manganèse, un précipité de peroxyde ; il suffit donc de verser du permanganate tant qu'il se produit un précipité; quand tout le manganèse est passé à l'état de peroxyde, le permanganate colore la liqueur, et la quantité de réactif employée donne facilement le poids du manganèse.

Leussen se sert du ferricyanure de potassium. Ce sel, en liqueur alcaline, produit dans les solutions de manganèse un

précipité de peroxyde en se transformant lui-même en ferrocyanure

$$(FeCy^6)^2K^6 + 4KOH + SO^4Mn = 2FeCy^6K^4 + SO^4K^2 + MnO^2 + 2H^2O.$$

La quantité de manganèse que contient le sel se déduira facilement du poids du ferrocyanure formé, en sachant que deux molécules de ferrocyanure correspondent à un atome de manganèse.

Procédé A. Riche. — Voici le procédé dont se sert Riche pour doser le manganèse, procédé très sensible, qu'il a appliqué notamment à la recherche de ce métal dans le sang.

Quand la liqueur ne contient que du manganèse, on la soumet à l'action d'un ou de deux éléments de Bunsen si le manganèse est en petite quantité. L'opération s'exécute dans un creuset de platine maintenu dans un bain-marie vers 70 à 90°. Le manganèse se porte à l'état de bioxyde sur le creuset qui forme le pôle positif ; l'électrode négative est une spirale de platine. Lorsque le manganèse a disparu de la liqueur, on le décante sur un filtre qu'on lave et qu'on incinère dans le creuset taré. 250 milligrammes d'oxyde sont déposés en cinq heures. La séparation à froid étant plus lente, on peut l'activer en employant trois éléments.

La sensibilité de la méthode est démontrée par les essais suivants :

1° On a soumis au courant 50 centim. cubes d'une liqueur fournissant par calcination un demi-milligramme d'oxyde de manganèse ; le pôle positif se tapisse d'un enduit de bioxyde, et le liquide décanté, soumis à l'évaporation, ne se colore pas lorsqu'on le chauffe avec du carbonate de soude en fusion.

2° Expérience faite sur le sang. On a pris du sang défibriné

dont on a pesé deux fois 500 grammes. Une de ces portions a été incinérée; dans l'autre, on a préalablement ajouté un centimètre cube d'une liqueur titrée fournissant un milligramme d'oxyde de manganèse; la première a donné moins de 1 milligramme d'oxyde; dans la seconde, on a obtenu de 1,5 à 2 milligrammes de cet oxyde.

3° Une liqueur renfermant un millionième de gramme se colore en rose très manifeste, à froid, par l'action du courant, et la coloration est encore sensible avec une dose dix fois plus faible.

Le manganèse ne peut pas être déterminé lorsqu'il est accompagné d'une forte proportion de fer. Le bioxyde se comporte comme dans le travail du verre; il est réduit à l'état de sel de protoxyde qui reste en dissolution.

Dans ce cas, il faut précipiter le fer par le carbonate de baryte, puis soumettre la liqueur filtrée au courant.

CHAPITRE III.

PHYSIOLOGIE ET THÉRAPEUTIQUE.

Historique.— La présence du manganèse sur divers points de l'organisme a tout d'abord été signalée par Fourcroy, Vauquelin, Burdach, de Bibra, Marchand. Berzélius le trouve dans les os, le suc gastrique, le lait; Lassaigne, de Bibra dans l'urine; on pouvait donc présumer son existence dans le sang. C'est M. Wurzel qui la démontre le premier en 1830. Marchessaux, en 1844, la constate également. En 1847, Millon annonce à l'Institut que le sang de l'homme contient constamment du manganèse, et que la proportion de ce métal y est assez forte pour qu'on puisse la doser par les méthodes d'analyses habituelles. Il signale en même temps mais en petite proportion, la présence du cuivre et du plomb. Melsens, reprenant les analyses de Millon, et opérant sur 7 kil. de sang provenant de 21 sujets différents, conteste absolument les résultats précédents. Wurzer revient en 1849 sur ses premières expériences, et signale de nouveau la présence de ce métal. Deschamps, d'Avallon, soutient la même opinion, ainsi que Malaguti, Durocher, Sarzeaud et Marchessaux. La même année Bonnerryn, pharmacien des hospices de Tirlemont, après cinq analyses minutieuses de sang humain, ne découvre aucune trace de manganèse.

Hannon, de Bruxelles, ne se contente pas d'affirmer catégoriquement la présence du manganèse; il publie en même temps une série d'observations sur les effets physiologiques de ce métal. Les premières expériences sont faites sur lui-

même. «Je commençai, dit-il, par prendre cinq centigrammes de carbonate manganeux par jour; j'augmentai graduellement la dose, de manière à arriver à 20 centigr. par jour au bout de la première semaine, et de huit au bout de la seconde. Quinze jours de l'usage de cette substance suffirent pour me faire éprouver ce sentiment de pléthore sanguine qu'amène à la longue le traitement par le fer.» D'après la théorie de Hannon, toutes les fois que les ferrugineux ne guérissent pas le malade, ils empirent sa position; car les globules sanguins surchargés de fer, ne pourront plus en absorber, et ce métal ne fera qu'obstruer les voies digestives; c'est alors le manganèse qui manque.

La chlorose aurait donc trois formes, suivant que le fer manque seul à l'organisme, le manganèse seul, ou bien ces deux métaux à la fois; Hannon va même jusqu'à poser le diagnostic de ces trois états, conseille les préparations ferrugineuses dans le premier cas, les préparations manganiques dans le second, et combine l'emploi du fer et du manganèse dans le troisième.

Burin du Buisson et Pétrequin, partant de cette idée que dans le sein de la terre, le fer est constamment lié au manganèse, pensent qu'ils peuvent être aussi en mélange intime dans l'hématose du sang. Mélangés partout, dans leurs minerais, dans les eaux minérales, dans la chair musculaire, les os, les plantes, on les rencontre dans les cendres des végétaux qui servent à la nutrition de l'homme et des animaux.

Hérapath signale le manganèse dans les cendres et des pommes de terre, dans celles de la rave commune et de la carotte.

Richardson donne une analyse des cendres de sucre brut, de la canne à sucre et de la mélasse où figure le manganèse. Les cendres du fourrage ordinaire renferment constamment

le manganèse à côté du fer. «Comme boissons, dit Liebig, (dans sa 35e lettre sur la chimie, 1852), le thé et le café sont remarquables en ce qu'ils contiennent du fer et du manganèse.

Les analyses que publie Burin du Buisson sur le sang humain constatent non seulement que le manganèse existe dans cet élément, mais qu'il s'y trouve aussi souvent que le fer, et en proportions déterminées.

Voici le résultat de ses analyses pour 1,000 grammes de sang:

	Poids des globules	Fer	Manganèse
Homme pléthorique...	145,50	1,360	0,071
Sang normal.....	128,20	1,220	0,060
Femme chlorotique...	63,98	0,50	0,025

Il y aurait donc diminution progressive, mais proportionnelle du manganèse, du fer et des globules. S'il y a une diminution dans la chlorose, il faut rationnellement donner le manganèse avec le fer dans les maladies hématiques. Toutefois dans l'impossibilité pour le médecin, de distinguer si c'est le fer ou le manganèse qui fait défaut, Pétrequin les réunit dans une même formule: le fer se trouvant dans le sang en plus grande proportion que le manganèse, il faut maintenir ce rapport dans les formules.

Voilà des conclusions bien précises. Malheureusement un chimiste distingué, Glénard, vient bientôt les combattre. « J'ai analysé, dit-il, par divers procédés, le sang de quarante individus d'âge, de sexe, de tempérament divers. Aucun d'eux n'était affecté de ces maladies que l'on dit coïncider avec l'absence ou la diminution du manganèse dans le sang, et je n'ai rencontré qu'une seule fois le manganèse. Bien plus, j'ai analysé le sang d'un mineur de Romanèche, mineur constamment enveloppé de poussière manganique, qui en

absorbait par la respiration, par la peau, par la déglutition, et dont le sang devait par conséquent être saturé de manganèse; je n'ai pu y découvrir trace de ce métal. »

Le professeur Egidius Pollaci a aussi publié ses analyses sur la recherche de ce métal dans le sang. Le mode opératoire qu'il emploie se trouve décrit tout au long dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* (IV^e^ série, t. II, p. 376). Ce savant affirme que le manganèse n'est pas un élément accidentel du sang, mais bien une de ses parties constitutives essentielles.

Les expériences les plus récentes publiées sur ce sujet sont celles de Riche, citées à la fin du chapitre précédent. Nous avons vu qu'avec le procédé si exact de la décomposition par la pile, ce chimiste est arrivé presque toujours à des résultats négatifs. Aussi, sans conclure précisément à l'absence du manganèse, ce chimiste affirme-t-il non moins catégoriquement que M. Pollaci, que le manganèse est en quantité minime dans le sang, et qu'on ne peut lui attribuer des qualités semblables à celles du fer dans le globule sanguin.

En présence de tous ces résultats contradictoires et des analyses de Melsens, Glénard, Riche, il est difficile de conclure. Constatons toutefois que les préparations à base de manganèse seulement sont aujourd'hui à peu près abandonnées par les praticiens; en revanche, les préparations ferro-manganiques sont assez employées en France et encore plus en Amérique. Leur succès est-il dû à la combinaison de ces deux médicaments, ou faut-il rapporter seulement au fer l'action thérapeutique? Il est certain que si le manganèse se trouve dans les proportions infinitésimales qu'indique Riche, les aliments que nous absorbons tous les jours, et qui contiennent du manganèse, comme nons l'avons vu

précédemment. suffisent pour maintenir dans le globule sanguin cet élément plus ou moins indispensable.

Les préparations ferro-manganiques, surtout celles qui contiennent du sulfate de manganèse conviennent, d'après Hannon, chez les sujets que le fer constipe obstinément, ainsi que chez les chlorotiques les plus disposés à la constipation. Il faut aussi adjoindre le manganèse au fer, quand ce dernier suscite des douleurs gastralgiques.

Mais le manganèse avait déjà sa place dans la thérapeutique. avant que Hannon, Pétrequin et Dubuisson l'eussent placé au premier rang à côté du fer. A la fin du siècle dernier et au commencement de celui-ci, on l'avait déjà employé dans la médication externe, puis à l'intérieur dans la diarrhée atonique et comme emménagogue. Kapp l'essaya avec quelques succès dans la syphilis, sous forme de pommades, de gargarismes, de pilules.

On attribue généralement au manganèse des propriétés toniques et stimulantes. Les composés insolubles se dissolvent dans l'estomac et sont facilement absorbés. Leur action locale semble être un peu excitante, du moins celle du peroxyde, si on en juge par les effets qu'il produit dans le pansement des dartres ou sur les plaies.

Les composés solubles sont détersifs, irritants, caustiques même, si on concentre suffisamment leur solution. Le manganèse produit souvent des effets purgatifs contrairement au fer. Le sulfate notamment purge très bien à la dose de 2 à 4 grammes dans une infusion de séné. C'est un sel très actif qui détermine des vomissements violents, quand on le prend à forte dose, et l'inflammation du tube digestif. Injecté directement dans les veines, il agit encore plus vite, et cause des vomissements et des purgations répétés, de la dyspnée, la paralysie et même la mort. Il semble agir dans ce cas, comme les alcalis, en détruisant les tissus. On a indiqué aussi le

sulfate comme cholagogue dans la jaunisse et les affections du foie.

Dans la médication externe, on l'emploie en pommade contre les indurations glandulaires et le gonflement des articulations.

Le chlorure indiqué contre les ulcères indolents de la syphilis n'offre pas d'avantage marqué.

Les sels à acides organiques agissent sur le cœur, prolongent la diastole en diminuant la pression artérielle; ils tendent à paralyser le système musculaire et augmentent la sécrétion des matières albuminoïdes.

Le peroxyde paraît donner de bons résultats dans les fièvres inflammatoires, la diarrhée atonique, à la dose de 0,1 à 2 grammes.

La facilité avec laquelle certains composés du manganèse cèdent leur oxygène, ont fait penser de bonne heure à l'employer pour dénaturer les matières putrides. Sous ce rapport le permanganate de potasse a donné d'excellents résultats. Introduit dans la thérapeutique française, en 1860, par Demarquay, il est aujourd'hui employé comme caustique en solution concentrée, en gargarisme dans l'angine, en injection dans la blennhorragie. Il a beaucoup de vogue en Angleterre, en solution (1 gramme pour 500) sous les noms d'eau ozonisée ou d'ozone liquide, comme préservatif du choléra. C'est la base de la liqueur de Condy.

Le désinfectant de Khune est un mélange de permanganate de soude et de sulfate ferrique. Les Anglais l'emploient aussi à l'intérieur dans les affections diphthéritiques à la dose de 1 à 4 cuillerées à café d'une solution au cinquantième pour un litre d'eau.

Il a l'inconvénient de laisser des taches sur le linge et sur la peau; un lavage avec de l'eau acidulée au centième avec l'acide chlorhydrique les font disparaître.

M. de Lacerda a fait de très curieuses expériences sur l'influence du permanganate de potasse comme antidote du venin de serpent. Il a injecté le venin actif du bothrops, dilué dans l'eau distillée, dans le tissu cellulaire des chiens, au moyen d'une seringue de Pravaz. Une ou deux minutes après, on injectait à la même place une quantité égale d'une solution filtrée de permanganate de potasse au centième. On examinait les chiens le lendemain, ils n'avaient aucune lésion locale.

Il y avait tout au plus une petite tuméfaction à l'endroit où la piqûre avait été faite.

En injectant le même venin sur d'autres chiens, sans contre-poison, il se produisait toujours de grandes tuméfactions et des abcès plus ou moins volumineux.

M. Couty a repris ces expériences (1882), mais il est arrivé à des conclusions tout à fait contraires. Il a démontré, en effet, que le permanganate de potasse ne peut annuler l'effet toxique du venin des bothrops, quand ce dernier a pénétré dans le sang.

La même année, M. de Quatrefages présentait à l'Académie des Sciences un rapport mentionnant les expériences de M. de Lacerda ; il concluait à l'emploi du permanganate de potasse comme antidote du venin des serpents, ainsi que comme spécifique dans les maladies déterminées par des microbes.

Vulpian a publié à son tour des observations entièrement différentes sur cet intéressant sujet. « Deux cas, dit-il, sont à considérer. »

Le venin n'a pas eu le temps de se diffuser dans le sang, la morsure étant toute récente.

On peut dans cette circonstance obtenir d'excellents résultats en injectant une solution de permanganate de potasse qui atteint le venin et le détruit.

A peine injecté, le permanganate se décompose en laissant un dépôt d'hydrate de bioxyde de manganèse; mais le liquide ne pénètre pas également de tous les côtés; il passe dans les sens qui s'y prêtent le mieux et ne peut pas aller bien loin puisqu'il se décompose aussitôt. Le venin, au contraire, ne s'altérant pas, diffuse dans toutes les directions; il faut donc injecter le permanganate le plus tôt possible si on veut être sûr de l'atteindre.

Si la morsure date de quelques heures, les injections de permanganate ne pourront l'atteindre que dans quelques points et on ne fera qu'atténuer à peine le poison.

Dans les cas particuliers, où la dent du serpent, ouvrant une veine, a versé directement le venin dans le sang, M. de Lacerda conseille d'injecter aussi la solution de permanganate dans les veines. Or, une injection de 1 gramme de permanganate pour 200 grammes d'eau, tue infailliblement un chien de forte taille, avec quelque lenteur qu'on la fasse. Chose digne de remarque, dans ce cas de mort ou plutôt d'empoisonnement par le permanganate de potasse, la *putréfaction est très rapide;* elle se manifeste au bout de dix heures. Le pus d'un abcès sous-cutané formé en un point où on avait injecté du permanganate, contenait des microbes. Il en résulte que si l'on injecte une faible quantité de permanganate dans le sang, le venin n'est neutralisé qu'en partie; d'un autre côté, une dose plus considérable de ce sel amène la mort.

On ne peut donc se servir utilement du permanganate de potasse comme antidote du venin des serpents, que dans le cas de morsures tout à fait récentes; son emploi dans les maladies zymotiques serait par conséquent contre-indiqué.

Des ouvriers qui étaient spécialement employés, dans une fabrique de produits chimiques, à la pulvérisation de l'oxyde noir de manganèse, présentaient, d'après Cowper, des symptômes toxiques en partie analogues à ceux du plomb et du mercure. La paralysie des nerfs du mouvement était très sensible, mais c'était surtout les membres inférieurs qui étaient atteints, et on n'observait pas de tremblements comme dans l'intoxication par le mercure.

D'un autre côté, le manganèse paraît ne pas agir, à la manière du plomb, sur le canal intestinal.

Le chlorure et le permanganate de potasse, introduits dans l'estomac, sont caustiques et agissent à la façon des poisons irritants.

Le sulfate pris à l'intérieur et à forte dose détermine des vomissements, l'inflammation du tube digestif, une sécrétion abondante de la bile, des convulsions, la paralysie, et peut même amener la mort. Ces phénomènes sont encore plus apparents quand le poison a été injecté directement dans les veines ; on trouve à l'autopsie des ulcérations du tube digestif ; le foie et la rate sont congestionnés, le sang liquide ou coagulé dans le cœur.

Contre-poison. — Dans le cas d'empoisonnement par un sel de manganèse, il conviendrait d'administrer une solution de carbonate ou de phosphate de soude qui précipiteraient un sel insoluble non irritant.

Dans l'empoisonnement par le permanganate, on donnerait du lait, du bouillon, une infusion de thé ou de café, du

sucre qui même à froid décompose très rapidement le permanganate.

Une eau fortement sucrée agirait d'abord comme émollient et adoucissant sur la muqueuse gastriqne très compromise par le caustique, puis comme neutralisant. Il conviendrait aussi d'aciduler légèrement la liqueur pour saturer la potasse mise en liberté et administrer aussitôt un vomitif.

CHAPITRE IV

PHARMACOLOGIE.

Hannon, Pétrequin et Burin du Buisson ont donné la formule d'un assez grand nombre de préparations à base de manganèse, et de fer associé au manganèse. Voici les plus importantes et les plus employées.

Poudre pour eau gazeuse ferromanganique.

Bicarbonate de soude.....	20
Acide tartrique.....	25
Sucre pulvérisé.....	55
Sulfate ferreux en poudre fine.....	1.50
Sulfate manganeux.....	0.75

Mêlez avec soin et fermez dans des flacons bien bouchés. Une cuillerée à café à chaque verre d'eau et de vin.

Pilules de carbonate manganeux.

On prend 17 gr. de sulfate de manganèse pur, cristallisé, et on ajoute 19 gr. de carbonate de soude. On dissout le tout dans la quantité d'eau nécessaire pour opérer la double décomposition et on y joint 1 gr. de sirop par 17 gr. de liquide. On laisse déposer dans un flacon bouché à l'éméri; on décante, on lave avec de l'eau sucrée. Après avoir mêlé

10 gr. de miel, on évapore rapidement à l'abri de l'air jusqu'à consistance d'extrait pilulaire et on fait des pilules de 20 centigr. Le sucre et le miel s'opposent à la transformation du carbonate manganeux qui est très soluble dans l'estomac, en carbonate maganique qui l'est très peu. Ces pilules se prennent à la dose de 2 à 10 par jour.

Uu bon moyen pour empêcher l'oxydation, consiste à ajouter à la masse pilulaire du charbon végétal.

Pilules de carbonate ferromanganique.

Sulfate ferreux cristallisé.....	75
Sulfate manganeux pur.....	25
Carbonate de soude..... ...	120
Miel.....	60
Eau.....	Q. V

Telle est la formule que l'on a appelée formule de Blaud modifiée. La manière de la préparer est la même; les pilules sont de 20 centigr., peuvent être argentées et doivent être renfermées dans des flacons bien bouchés. La dose est de 2 à 4 par jour.

Ces pilules et la poudre gazeuse ferromanganique sont les deux préparations les plus en vogue; elles donnent d'excellents résultats.

M. le Docteur Spear, de Cheltenham, qui emploie beaucoup le carbonate ferromanganique, prescrit au lieu des pilules, la poudre saccharine de ce carbonate.

Pilules d'iodure manganeux.

On pulvérise et on mêle exactement 20 d'iodure de potassium et de sulfate de manganèse et on ajoute à cette poudre

la quantité de miel nécessaire pour faire une masse pilulaire. On fait des pilules de 20 centigr. qu'on conserve dans un flacon bien bouché.

Sirop d'iodure de manganèse.

L'iodure de manganèse s'obtient comme dans la préparation précédente, par double décomposition avec l'iodure de potassium et le sulfate de manganèse. On fait ensuite un sirop qui contient 1 gr. d'iodure pour 30.

D'après Hannon, l'iodure convient dans l'anémie des scrofuleux et la cachexie syphilitique.

Sirop d'iodure de fer et de manganèse.

Burin du Buisson fait un soluté officinal d'iodure ferromanganeux contenant un tiers de son poids de protoiodure de fer et de manganèse dans la proportion de 3 parties d'iodure de fer, pour 1 d'iodure de manganèse. On se sert de ce soluté comme de celui de M. Dupasquier. 6 gram. mélangés à 294 de sirop simple, donnent immédiatement un sirop qui se boit à la dose de 1 à 2 cuillerées par jour.

Pilules d'iodure de fer et de manganèse.

Ces pilules se font encore avec le soluté officinal, mêlé à du miel et à une quantité suffisante de poudre. On roule les pilules dans de la poudre de fer, et on les recouvre de baume de tolu, comme pour les pilules Blancard. Chaque pilule contient 0,05 d'iodure ferromanganeux. Dose 2 à 4 par jour.

Pilules de phosphate de manganèse.

Phosphate manganeux.....	10
Poudre de quinquina.....	10
Sirop de cachou.....	Q. S.

F. S. A.

Sirop de phosphate de manganèse.

Phosphate manganeux.....	2
Sirop de Tolu.....	100
Sirop de quinquina.....	150
Alcoolature de citron.....	100
Gomme adragante.....	0,50

Ce sirop doit être fait promptement et conservé dans des flacons bien bouchés.

On peut aussi préparer le sirop de phosphate de manganèse d'une autre manière. On traite dans un mortier 4,80 de phosphate de manganèse avec 18 grammes d'eau.

On ajoute de l'acide phosphorique sirupeux pour dissoudre, on filtre la solution sur du sirop simple.

Ce sirop contient 0,05 de phosphate par 20 grammes. Wiégant de Philadelphie a beaucoup préconisé le sirop de phosphate de manganèse.

Tablettes de phosphate de manganèse.

Phosphate de manganèse.....	10
Sucre.....	120
Mucilage de gomme adragante....	Q. S.

Faire des tablettes de 0.50 contenant 0,05 de phosphate.

Pastilles.

Phosphate manganeux.....	20
Essence de citron.....	1
Sucre.....	600
Eau distillée.....	Q. S.

Pour des pastilles de 0,50.

Sirop de phosphate de fer et de manganèse.

On mêle : Phosphate de fer.....	3,60
Phosphate de manganèse.....	2,50
Avec eau.....	Q. S.

On ajoute acide phosphorique sirupeux pour dissoudre et on filtre sur sirop simple 300.

Ce sirop contient 0,04 de phosphate de fer pour 30 gr. et 0,02 phosphate de manganèse.

Le sulfate de manganèse ressemble au sulfate de soude pour sa saveur et ses effets. On le prescrit à la dose de 2 à 4 grammes dans une infusion de séné.

Les sels de manganèse ne sont pas incompatibles avec les préparations astringentes qui contiennent du tannin. Aussi les associe-t-on fréquemment avec le quinquina, le ratanhia, le cachou, etc. On a même conseillé l'emploi du tannate de manganèse que l'on prépare en ajoutant à une solution chaude de tannin dans de l'eau distillée, du carbonate de manganèse débarrassé complètement de fer tant qu'il peut s'en dissoudre. Ce tannate de manganèse est soluble dans l'eau, sa solution additionnée de sirop de glycérine se conserve très bien.

Les sels de manganèse à acides organiques, dont on emploie les préparations pharmaceutiques, sont le lactate, le malate, le tartrate et le citrate.

Pastilles de lactate ferromanganeux.

Lactate ferro-manganeux	20
Sucre	400
Eau	Q. S.

On fait des pastilles à la goutte de 0 gr. 50. Ces pastilles remplacent celles de Gélis et Conté. Dose 6 à 8 par jour.

Sirop de lactate de fer et de manganèse.

Lactate ferro-manganeux.....	4
Sucre en poudre.....	16
Triturer et ajouter eau distillée...	200

Dissoudre rapidement et verser la liqueur dans un matras contenant 384 grammes de sucre ; on fait fondre le sucre au bain-marie et on obtient un sirop qui contient 0,15 de lactate de fer et 0,05 de lactate de manganèse par 30 grammes. On en prend 1 à 2 cuillerées par jour. Le lactate de fer et de manganèse paraît très efficace dans la chlorose.

Sirop de tartrate de manganèse.

Sirop de Tolu.....	500
Extrait de ratanhia.....	10
Tartrate de manganèse.....	10

On a préconisé aussi le malate de manganèse qu'on prépare en traitant le carbonate par l'acide malique. Ce sel s'associe très bien avec le quinquina, la cannelle et le ratanhia.

Sirop de malate de manganèse.

Sirop	500
Malate de manganèse	30
Aromatisez avec alcoolature de citron	8

Pilules de malate de manganèse.

Malate de manganèse	1
Quinquina	1
Miel	Q. S.

pour 20 pilules.

Pastilles de malate de manganèse.

Malate de manganèse	30
Essence de menthe	1
Sucre	500
Eau de menthe	Q. S.

Faire des pastilles de 0 gr. 50.

Chocolat ferro-manganeux.

On prépare d'abord un saccharure de carbonate ferro-manganeux contenant 1 partie de sel, pour 4 parties de sucre.

Saccharure en pastilles.....	100
Pâte de chocolat.....	500

On mélange et on divise en pastilles de 0 gr. 75.

Le chocolat décompose le carbonate ferro-manganeux du saccharure en sesquioxyde de fer et de manganèse qui ne donne aucune saveur métallique au chocolat. Ces pastilles de chocolat se prennent à la dose de 4 à 8 par jour.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie,
Membre correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Le Directeur de l'École,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉRARATIONS

Chlorure de manganèse.

Sulfure de manganèse.

Sulfate de manganèse.

Nitrate de manganèse.

Phosphate de manganèse.

Carbonate de manganèse.

Tartrate de manganèse.

Citrate de manganèse.

Permanganate de potasse.